

不同有机酸配体对 Tb(III) 离子荧光效率的影响

王喜贵¹, 吴红英¹, 翁诗甫², 吴瑾光²

1. 内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 内蒙古 呼和浩特 010022
2. 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871

摘 要 对合成的七种 Tb-配合物的荧光发射光谱和激发光谱进行了比较研究, 重点比较了七种 Tb-配合物的荧光强度, 并从配体结构、能量传递和能级匹配等方面分析了不同配体对 Tb(III) 离子荧光效率的影响, 同时讨论了七种 Tb-配合物的红外光谱和拉曼光谱。研究表明, 配体不影响 Tb(III) 离子的特征发射峰位置, 只影响其荧光效率。配体的共轭性、刚性越好, 配合物荧光效率越高, 二元酸比一元酸更有利于增强 Tb(III) 离子的荧光效率。

关键词 铽; 配合物; 荧光效率
中图分类号: O614.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)05-0991-04

引 言

稀土发光配合物可以发出稀土离子的特征荧光, 具有单色性好、荧光强度高、发光寿命长等特点, 是一类重要的发光材料^[1], 已广泛应用于显示、显像、新光源、X 射线增感屏、核物理和辐射场的探测和记录、医学放射图像的各种摄影技术中, 并正在向其他高新技术领域扩展^[2-3]。但稀土离子荧光效率的高低, 与配体有直接关系, 有一些配体能使稀土离子的荧光效率显著提高, 而另一些配体可能对稀土离子的荧光效率影响较小, 即不能显著提高稀土离子的荧光效率。那么, 何种配体能提高稀土离子的荧光效率? 何种配体不能提高稀土离子的荧光效率呢? 这与配体的结构、能级匹配、配体吸收能量^[4]及能量传递^[5]、配体内部振动弛豫等有关。一般来说, 形成的稀土配合物的刚性和共平面性增加,

可使外转移能量减少, 从而有利于能量传递^[6,7]。
稀土配合物的荧光强度是以上众因素综合作用的结果。

1 实 验

TbCl₃、碳酸 Tb、乙酸-Tb、丙烯酸-Tb、樟脑酸-Tb、苯甲酸-Tb、邻苯二甲酸-Tb、N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb(合成)。0.01 mol·L⁻¹ Na₂CO₃, 邻苯二甲酸氢钾, 樟脑酸, 乙酸, 苯甲酸, 丙烯酸及 N-苯基邻氨基苯甲酸都是分析纯试剂。
样品的发射和激发光谱用日立公司的 F-4500 型荧光分光光谱仪测定。红外光谱用美国 Nicolet 公司 Magna750 型傅里叶变换红外光谱仪测定。紫外光谱用 Perkin-Elmer17 型紫外-可见分光光度计测定。拉曼光谱用美国 Nicolet 公司 950 型傅里叶变换拉曼光谱仪测定。

Table 1 ν_s and ν_{as} of O—C—O⁻ in Tb-complexes

化合物	碳酸 Tb	乙酸-Tb	丙烯酸-Tb	樟脑酸-Tb	苯甲酸-Tb	邻苯二甲酸-Tb	N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb
ν_{as}	1 502	1 541	1 523	1 541	1 536	1 549	1 578
ν_s	1 452	1 456	1 430	1 413	1 414	1 420	1 499

2 结果与讨论

2.1 中红外光谱

从各配合物的中红外光谱可看出七种配合物的 $\nu_{C=O}$

(1 700 cm⁻¹) 消失, 出现羧基的反对称伸缩振动峰 ν_{as} 及对称伸缩振动峰 ν_s (见表 1), 说明 Tb³⁺ 与羧基形成了化学键。

2.2 拉曼光谱

图 1 为各配合物的拉曼光谱。表 2 为七种配合物的拉曼光谱的主要吸收峰, 从表中可以看出含有 ν_{C-H} 伸缩振动

峰的配合物有丙烯酸-Tb、苯甲酸-Tb、邻苯二甲酸-Tb、N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb。含有 $\nu_{\text{C-H}}$ 伸缩振动吸收峰的配合物有乙酸-Tb、丙烯酸-Tb、樟脑酸-Tb。丙烯酸-Tb 中即含有不饱和 $\text{C}=\text{H}$ 的伸缩振动, 也含有饱和 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动是由于发生了部分聚合。含有苯环伸缩振动峰的有苯甲酸-Tb、邻苯二甲酸-Tb、N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb。

在七种配合物中均含有 $\nu_{\text{as}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ 反对称伸缩振动及 $\nu_{\text{s}}(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ 对称伸缩振动峰, $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的 ν_{as} , ν_{s} 对于红外都是活性的, 对于拉曼来说 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 的 ν_{as} 是非活性的, 而 ν_{s} 是活性的, 这些振动峰的存在表明 Tb 与 COO^- 确实形成了化学键。

2.3 荧光光谱

2.3.1 有机酸配体对发射光谱的影响

七种铽的配合物在 254 nm 的紫外光激发下测定所得的发射光谱十分相似(见图 2), 发射峰主要对应于 Tb^{3+} 的特征发射, 最强的谱线是波长为 544 nm 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 的跃迁, 次

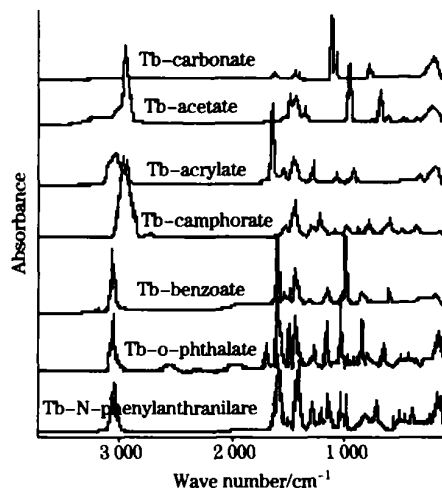


Fig 1 The Raman spectra

Table 2 Raman spectra data of Tb-complexes

化合物	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{as}} \text{ O}-\text{C}-\text{O}$	$\nu_{\text{s}} \text{ O}-\text{C}-\text{O}$
碳酸 Tb				1 099, 1 065	
乙酸 Tb		2 997, 2 940			945
丙烯酸 Tb	3 105, 3 024	2 923, 2 931	1 644	1 069	925
樟脑酸 Tb		2 970, 2 935		1 088	886
苯甲酸 Tb	3 069		1 604, 1 541, 1 500, 1 453	1 158	848
邻苯二甲酸 Tb	3 057		1 596, 1 500, 1 435, 1 392	1 110	850
N-苯基邻氨基苯甲酸 Tb	3 069		1 611, 1 517, 1 470, 1 392	1 105	850

强的谱线是波长为 490 nm 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 的跃迁, 较弱的谱线是波长为 585 nm 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 的跃迁, 最弱的谱线是波长为 622 nm 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 的跃迁。这说明不同有机酸配体对 Tb^{3+} 的发射峰的位置几乎没有影响。

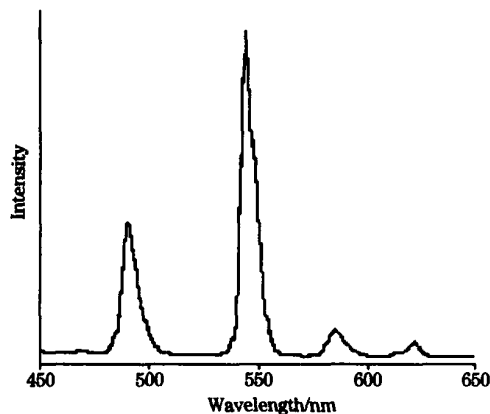


Fig 2 The emission spectra

2.3.2 有机酸配体对 Tb^{3+} 发光效率的影响

表 3 为 Tb-配合物的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm), $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 nm) 跃迁的荧光强度, 从中可以看出各配合物荧光强度均大于 TbCl_3 的荧光强度, 说明配体对 Tb^{3+} 发生了能量传递, 即配体首先经历 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 然后由激发配体通过无辐射分子内能量传递, 将受激能量传给激发中心离子, 接着发射出离

子荧光。实际上, Tb^{3+} 的荧光能量一小部分来源于其本身对紫外光的吸收, 绝大部分来源于配体, 即配体吸收紫外光被激发时, 经过基态 $\rightarrow$ 单重态 ($S_0 \rightarrow S_1$) 跃迁, 再经系间窜跃到三重态 T_1 , 再通过与配位的 Tb^{3+} 的 5D_4 能级的共振耦合, 将其能量转移给 Tb^{3+} , 使之激发, 通过 $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) 跃迁而发射相应波长的荧光, 产生分子内能量的传递, 即 Antenna 效应。

从发射谱图可以清楚看出, 无论配体如何变化, 各配合物均发射出 Tb^{3+} 的特征荧光, 发射峰位置保持不变。同一种稀土离子在不同配合物中, 由于配位环境的改变, 主要影响了配合物的荧光效率, 因而它们的荧光强度有较大区别(见表 3)。七种配合物的荧光强度顺序如下: 邻苯二甲酸-Tb > 苯甲酸-Tb > 樟脑酸-Tb > 丙烯酸-Tb > 乙酸-Tb > 碳酸-Tb > N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb。

从配体的紫外光谱图可以得出各配体的激发能级。碳酸和乙酸与 Tb(III) 的 5D_4 能级匹配程度不是很好, 其余五种配体的最大吸收均在 210~230 nm 之间, 与 Tb(III) 的 5D_4 能级都有较好的匹配, 传能效率较好。七种配合物中, 邻苯二甲酸共轭程度较好, 吸收能量多, 刚性、共平面性较强, 分子内振动弛豫小, 能量损耗小, 且是二元酸, 传能效率很好, 大大增强了 Tb(III) 离子的荧光强度, 所以邻苯二甲酸-Tb 的荧光最强。苯甲酸在共轭性、刚性、共平面性方面与邻苯二甲酸差别不大, 但苯甲酸-Tb 荧光强度却远不如邻苯二甲酸-Tb, 主要由于二元酸的传能效率要比一元酸好。樟脑酸在共

轭程度、共平面性方面都比苯甲酸差很多，但樟脑酸-Tb 与苯甲酸-Tb 的荧光强度却相差不大，主要也是由于二元酸传能比一元酸有效。乙酸的羧基直接与甲基相连，樟脑酸的羧基与刚性环相连，使得乙酸-Tb 分子内部振动弛豫大于樟脑

酸-Tb，另外，属于二元酸的樟脑酸传能效率比属于一元酸的乙酸好，这两个原因使乙酸-Tb 的荧光强度远小于樟脑酸-Tb。

Table 3 Fluorescence intensities data of Tb-complexes

	TbCl ₃	碳酸-Tb	乙酸-Tb	丙烯酸-Tb	樟脑酸-Tb	苯甲酸-Tb	邻苯二甲酸-Tb	N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb
⁵ D ₄ → ⁷ F ₅	5 9	8 7	18	26 7	221	286	953	6 65
⁴ F ₄ → ⁷ F ₆	3 2	3 9	8 5	10 3	119	158	259	2 5

从结构上看，N-苯基邻氨基苯甲酸与苯甲酸只相差一个ph-NH-取代基，但其配合物荧光效率却相差很大，苯甲酸-Tb 荧光强度远大于 N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb，后者几乎相当于 Tb(III) 离子的发光强度，主要是由于 ph-NH-取代基中 N 为 sp³ 杂化，ph-NH-取代基的引入使配体的共轭性、共平面性下降，配合物的刚性变小，内部振动弛豫大大增加，很多能量以非辐射形式散发，所以传给 Tb(III) 离子能量的效率很低，所以 Tb³⁺ 的荧光效率也很低。碳酸为无机酸，它与 Tb(III) 形成的配合物荧光强度较弱。丙烯酸-Tb 聚合物的荧光强度不大，主要由于丙烯酸的聚合使共轭性大大降低，造成能量吸收下降，传能效果差。

2.3.3 有机酸配体对 Tb³⁺ 激发光谱的影响

Tb 配合物的激发光谱见图 3，其中丙烯酸-Tb、樟脑酸-Tb、邻苯二甲酸-Tb、苯甲酸-Tb 在 210~320 nm 范围内有宽而强的吸收，与配体的紫外光谱比较判断，此吸收主要对应于配体对紫外线的吸收，且其宽度和强度与配体吸收能量的效率有关，即此处吸收峰越宽、越强，配体吸收能量越多，则配体向 Tb³⁺ 的能量转移效率就可能越高，Tb³⁺ 荧光效率就越高。而碳酸-Tb、乙酸-Tb 虽然在 200~300 nm 也有吸收，但其强度和宽度远小于上述四种 Tb 化合物，说明这两种 Tb 化合物中配体吸收紫外光的能力较小，那么向 Tb³⁺ 传递能量也较少，Tb³⁺ 的荧光效率就较低。

N-苯基邻氨基苯甲酸-Tb 从结构分析也应该有较强的吸收紫外线能量的特点，在 200~320 nm 产生强吸收峰，从图上看确实有，但因其分子结构的不共平面性，这个峰的强度很弱，可能是吸收的能量大部分以非辐射形式消耗，所以对 Tb³⁺ 的荧光贡献很少。

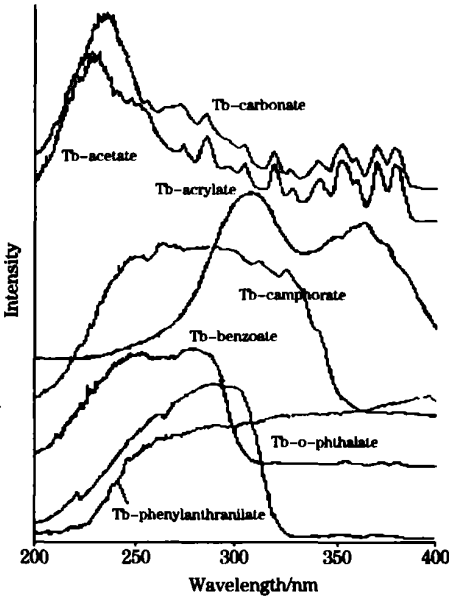


Fig 3 The excitation spectra

3 结 论

从实验可以看出，Tb(III) 离子在不同有机酸配体的配合物中的发射光谱位置基本相同，但是强度有很大差别，激发光谱位置、宽度、强度各异，说明稀土离子的荧光效率敏锐地依赖于周围的环境。一般来说，在配体最低三重态能级与稀土离子共振能级匹配的情况下，配体的共轭性、刚性、共平面性越好，配合物荧光效率越高，而且二元酸比一元酸更有利于分子内能量传递，增强荧光效率。

参 考 文 献

- [1] CHEN Wei-zong, YANG Yi-xin, SONG Ying-qian, et al(陈慰宗, 杨一心, 宋应谦, 等). Journal of Northwest University(西北大学学报), 2001, 31(5): 390.
- [2] Paulo Sérgio Calefi, Anderson Orzari Ribeiro, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 344: 285.
- [3] XU Guang-xian(徐光宪). Rare earth(稀土). Beijing: Metallurgical Industry Press(北京: 冶金工业出版社), 1995.
- [4] WU Rong-hu, SONG Hu-ning, SU Qing-de(伍荣护, 宋惠宁, 苏庆德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(1): 119.
- [5] LIU Chun-tang, HE Da-wei, LI Shao-xia, et al(刘春棠, 何大伟, 李少霞, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(8): 1203.
- [6] Yan Bing, Zhang Hongjie, Wang Shubin, et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998, 116: 209.
- [7] CHEN Wei-zong, YANG Yi-xin, SONG Ying-qian, et al(陈慰宗, 杨一心, 宋应谦, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2000, 29(9): 857.

Effects of Different Ligands on the Fluorescence Intensity of Tb(III)

WANG Xi-gui¹, WU Hong-ying¹, WENG Shi-fu², WU Jin-guang²

1. Chemistry and Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot 010022, China

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Application, Beijing 100871, China

Abstract The excitation and emission spectra of seven Tb³⁺ complexes were measured and investigated, especially by comparing their fluorescence intensities. The effect of different ligands on the fluorescence intensity of Tb³⁺ was analyzed in terms of ligand structure, energy transfer and energies matching. The result indicates that ligands do not influence the positions of characteristic emission peaks of Tb³⁺, but the emission intensity. The research shows that the better the conjugative effect and rigidity of the ligand, the stronger the fluorescence intensity of the complex. In addition, binary acid strengthens the fluorescence intensity more efficiently than monoatomic acid. Eventually, the IR and Raman spectra of seven complexes of Tb were discussed.

Keywords Tb(III); Complex; Fluorescence intensity

(Received Jan. 26, 2006; accepted May 8, 2006)